

LUMINESCENT MATERIAL AND ORGANIC EL ELEMENT

Publication number: JP2002173673

Publication date: 2002-06-21

Inventor: SHIRATORI TOKIAKI; YAMAMOTO KIMIHISA; HIGUCHI MASAYOSHI;
INABA YUKINORI

Applicant: KEIO GIJUKU

Classification:

- international: C09K11/06; H05B33/10; H05B33/14; C09K11/06; H05B33/10;
H05B33/14; (IPC1-7): C09K11/06; H05B33/10; H05B33/14

- european:

Application number: JP20000370366 20001205

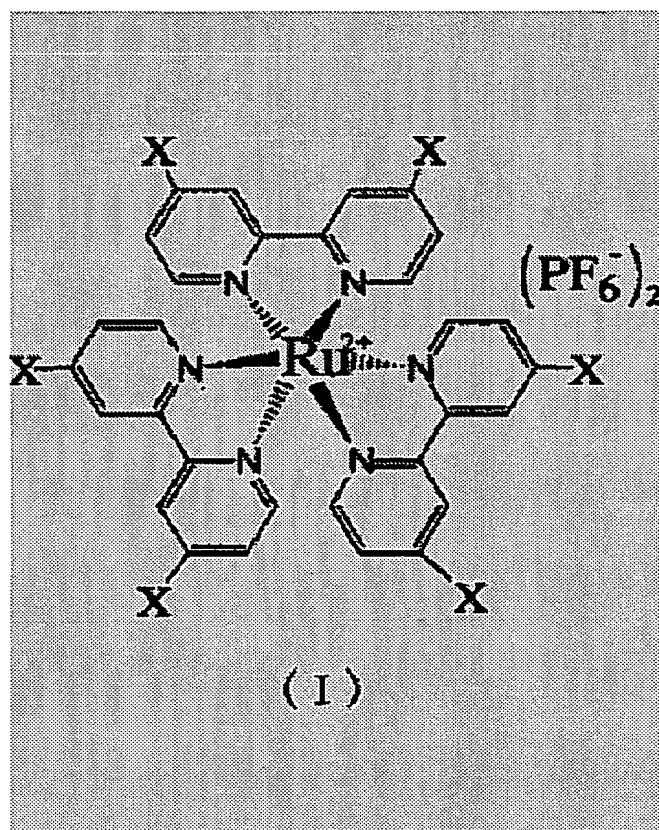
Priority number(s): JP20000370366 20001205

Report a data error here

Abstract of JP2002173673

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a luminescent material having improved responsiveness and high luminescence intensity and an organic EL element.

SOLUTION: This luminescent material comprises a tris (bipyridyl)ruthenium complex represented by general formula (I) (X is selected from hydrogen, a methyl group, COOH and COONa and at least two of six Xs are a methyl group, COOH or COONa) and an ion-conducting polymer. This organic EL element comprises the luminescent material.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-173673
(P2002-173673A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0 3 K 0 0 7
	6 9 0		6 9 0
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/14		33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-370368 (P2000-370368)

(22) 出願日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年7月3日発行
の日刊工業新聞に掲載

(71) 出願人 899000079

学校法人 慶應義塾

東京都港区三田2丁目15番45号

(72) 発明者 白鳥 世明

神奈川県横浜市港北区日吉三丁目14番1号

慶應義塾大学理工学部内

(72) 発明者 山元 公寿

神奈川県横浜市港北区日吉三丁目14番1号

慶應義塾大学理工学部内

(74) 代理人 100090941

弁理士 藤野 清也 (外2名)

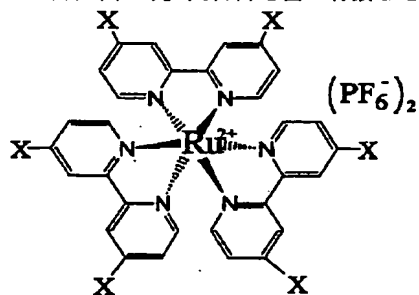
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光材料及び有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 応答性が改善され、かつ、発光強度も高い発光材料及び有機EL素子を提供すること。

【解決手段】 一般式 (I) で表わされるトリス (ピピリジル) ルテニウム錯体とイオン導電性高分子とからなる発光材料、及び該発光材料を含む有機EL素子。



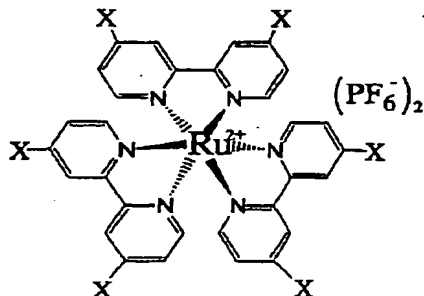
(I)

(ただし、一般式 (I) において、Xは、水素、メチル基、 $-COOH$ 、または $-COONa$ から選ばれ、6個のXのうち少なくとも2個がメチル基、 $-COOH$ 、または $-COONa$ である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で表わされるトリス(ビピリジル)ルテニウム錯体とイオン導電性高分子とからなる発光材料。

【化1】

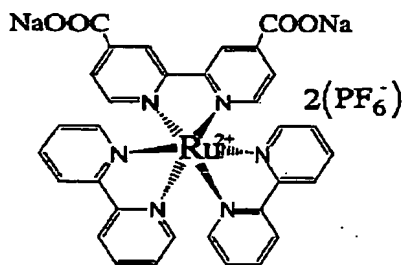


(I)

(ただし、一般式(I)において、Xは、水素、メチル基、 $-\text{COOH}$ 、または $-\text{COONa}$ から選ばれ、6個のXのうち少なくとも2個がメチル基、 $-\text{COOH}$ 、または $-\text{COONa}$ である。)

【請求項2】 式(II)で表わされるトリス(ビピリジル)ルテニウム錯体とイオン導電性高分子とからなる発光材料。

【化2】



(II)

【請求項3】 イオン導電性高分子がリ塩混合ポリエチレンオキシドである請求項1又は2に記載の発光材料。

【請求項4】 陽極、有機発光材料層、陰極からなる有機EL素子において、有機発光材料層が請求項3記載の発光材料を含むことを特徴とする有機EL素子。

【請求項5】 発光材料層がスピンコート法によって製造されることを特徴とする請求項4記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、発光材料、及び該発光材料を用いる有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、表示装置等に用いるEL素子の研究、開発が多く行われ、その高輝度化、フルカラー化、大画面化が急ピッチで進められている。すでに実用化されている有機EL素子の発光層は、その多くがAlq3錯体(アルミニウム・キノリン錯体)を主体としており、真空蒸着を中心とするドライプロセスで作製されている。しかしながら、素子の大面積化と製造コストの低減に対応するには、常温、常圧で作製できるウェットプロセスがより望ましい。また、Alq3錯体は、大気中での劣化が激しく発光の安定性に問題がある。

【0003】 Alq3錯体のこのような欠点を克服する材料として、最近ルテニウム(II)錯体が研究され、ルテニウム(II)錯体を発光材料に用いた有機EL素子が報告されている。これは、陽極と陰極に挟まれたルテニウム(II)錯体に電圧を印加し、陽極及び陰極から正孔及び電子が注入され、それぞれ酸化又は還元されて生成したルテニウム(III)錯体とルテニウム(I)錯体とが結合することで励起したルテニウム(II)錯体が生成し、該励起ルテニウム(II)錯体が通常のルテニウム(II)錯体と結合する際に発光するという電気化学反応を利用するものである。ルテニウム(II)錯体は、素子の作製にスピンコート(スピンキャスト)法のようなウェットプロセスを用いることができるため、製造コストの低減も期待できる。

【0004】 ルテニウム(II)錯体を利用した固体型発光素子は、最初Murrayらによって報告された(J. Am. Chem. Soc. 119(1997)3987-3993)。Murrayらは、ルテニウム(II)錯体としてポリエチレングリコールをエステル結合したトリス(ビピリジル)ルテニウム錯体を用いるものであるが、量子効率が低く、また素子の作製プロセスも複雑であった。

【0005】 これに対して、Rubnerらは、スピンキャストのできる簡単な構造のEL素子を報告した(Appl. Phys. Lett. 69(1996)1689-1690)。Rubnerらの用いたルテニウム(II)錯体は、トリス(フェナントロリン)錯体である。

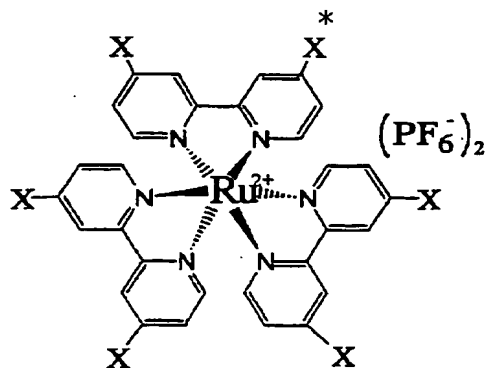
【0006】 前記のようにルテニウム(II)錯体は、ウェットプロセスにより薄膜を作製することができるという利点を有するものであるが、ルテニウム(II)錯体は、その酸化還元反応により発光するものであるから、電気化学発光特有の応答の遅れがあり、発光素子としての実用化が困難とされてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、これらの従来技術を解決しようとするものであって、応答性が改善され、かつ、発光強度も高い発光材料を提供することにある。また、本発明の課題は、応答性が改善された有機EL素子を提供することにある。

【0008】

〔課題を解決するための手段〕本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、ルテニウム(II)錯体にイオン導電性高分子を組み合わせて用いることによって、応答速度が著しく改善されることを見出し、本発明に至ったものである。



(I)

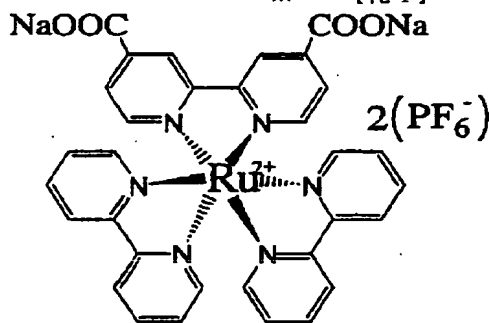
(ただし、一般式(I)において、Xは、水素、メチル基、 $-\text{COOH}$ 、または $-\text{COONa}$ から選ばれ、6個のXのうち少なくとも2個がメチル基、 $-\text{COOH}$ 、または $-\text{COONa}$ である。)

※【0009】すなわち、本発明は、一般式(I)で表わされるトリス(ジビピリジル)ルテニウム錯体とイオン導電性高分子とからなる発光材料に関する。

〔化3〕

※【0010】また、本発明は、式(II)で表わされるトリス(ビピリジル)ルテニウム錯体とイオン導電性高分子とからなる発光材料に関する。

〔化4〕



(II)

【0011】さらに、本発明において、イオン導電性高分子は、Li塩を含むポリエチレンオキシドであることが好ましい。さらにまた、本発明は、この発光材料を発光層として陽極と陰極に挟んだEL素子に関するものである。本発明における発光層はスピンコート法で形成することができる。

【0012】

〔発明の実施の形態〕以下に、本発明を詳細に説明する。ルテニウム(II)錯体の発光原理は、陽極と陰極に挟まれたルテニウム(II)錯体に、陽極及び陰極から正孔及び電子が注入され、それぞれ酸化、還元されて生成したルテニウム(III)錯体とルテニウム(I)錯体とが結合することで励起したルテニウム(II)錯体が生成し、通常ルテニウム(II)錯体と結合する際に発光するというものである。その発光に際して起きる電気化学

反応を図1に示した。電子に相当するキャリアが Ru^{2+} で、正孔に相当するキャリアが Ru^{3+} であり、キャリアの移動は、電気化学反応による電子ホッピングである。

【0013】本発明では、ルテニウム(II)錯体として、一般式(I)で表されるトリス(ビピリジル)ルテニウム錯体、好ましくは式(II)で表わされるトリス(ビピリジル)ルテニウム錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpyCOONa})$)を用いる。

【0014】本発明におけるイオン導電性高分子とは、高分子にイオン性物質を導入することによって導電性を付与した高分子材料である。例えば、Li塩を溶解した水溶性高分子が好ましく、用いられる水溶性高分子としてはポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンサクシネート、ポリ-β-プロピオラクトン、ポリエチレンイミンが挙げられる。最も好ましいの

は、Li塩を溶解したポリエチレンオキシドである。

【0015】具体的には、式(II)のトリス(ビビリジル)ルテニウム錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{bpyCOONa})$)を合成して、Li塩を含むポリエチレンオキサイドと混合して、その発光応答速度を測定したところ、トリス(ビビリジル)ルテニウム錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3$)の応答速度より遥かに速かった。ルテニウム(II)錯体にイオン導電性高分子を組み合わせたことにより応答速度が顕著に速くなるのは、イオン導電性高分子が加わることにより、薄膜全体に電流が流れやすくなったためであると推測される。薄膜全体に電流が流れやすくなると、電子と正孔がRu錯体に注入されやすくなり、Ru錯体の酸化還元反応が

こりやすくなって、素子の応答特性が向上したものと考えられる。

【0016】以下に本発明の実施例を記載するが、本発明はそれに限定されるものではない。

【実施例1】トリス(ビビリジル)ルテニウム錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_3$)とトリス(ビビリジル)ルテニウム錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{bpyCOONa})$)を準備した。水溶性のポリエチレンオキシドと均一に混合するために、ルテニウム錯体は対イオン PF_6^- を持つ水溶性Ru錯体にした。トリス(ビビリジル)ルテニウム錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_3$)は、市販品で、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{bpyCOONa})$ は、次のようにして合成した。

【0017】市販のシス-ビス(2, 2'-ビビリジン)ジクロロルテニウム水和物520mg、2, 2'-ビビリジン-4, 4'-ジカルボン酸300mg、炭酸ナトリウム300mgに水とメタノールの3:2混合溶液25mlを入れ2時間還流した。その後ヘキサフルオロリン酸アンモニウム1.3gの水溶液と1規定の塩酸を5.67ml添加すると沈殿が生成するので、一晚冷蔵庫で保管した後ろ過して結晶を得た。得られた結晶を $^1\text{H-NMR}$ 分析した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , TMS standard, ppm) δ
9.23(s, 2H), 8.85(m, 4H), 8.20(dd, $J=8.0, 6.8\text{Hz}$, 2H), 8.19(dd, $J=8.0, 6.8\text{Hz}$, 2H), 7.93(d, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 7.87(d, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 7.75(d, $J=5.6\text{Hz}$, 2H), 7.71(d, $J=5.6\text{Hz}$, 2H), 7.56(dd, $J=8.0, 5.6\text{Hz}$, 2H), 7.51(dd, $J=8.0, 5.6\text{Hz}$, 2H)

NMRスペクトルから、得られた結晶は $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{bpyCOOH})(\text{PF}_6)_2$ であると同定された。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{bpyCOOH})(\text{PF}_6)_2$

F_6^-), 50mgと NaOH 1mgを水溶液中で混ぜることによってNaを導入して $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{bpyCOONa})(\text{PF}_6)_2$ を合成した。

【0018】ルテニウム錯体50mg、分子量1,000,000のポリエチレンオキシド(PEO)5.3mg、 LiCF_3SO_3 1mgと NaOH 1mgを水とメタノールの1:3混合溶液5mlに溶解した。得られた溶液を用いてスピンコート法によりITO上に発光層を成膜した。スピンコートは、回転数1000回/秒で10秒、さらに1500回/秒で20秒行った。厚さは200nmであった。その後、熱処理により溶媒を気化させて発光層とした。続いて真空蒸着法によりBiを約200nm蒸着し、ITO/Ru錯体・PEO/Biの構造の素子を作製した。素子の発光特性は、常温、大気中で測定した。

【0019】それぞれのEL素子の印加電圧に対する発光特性の応答の違いを調べた結果を図2に示す。応答性はステップ4Vの電圧を印加し、発光強度の時間変化を測定した。発光強度の測定にはADVANTEST OPTICAL POWER METER TQ8215を用いた。図2に示すように、トリス(ビビリジル)ルテニウム錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_3$)では、電圧印加から約120秒してようやく発光が開始していたのに対して、トリス(ビビリジル)ルテニウム錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{bpyCOONa})$)にLi塩及びPEOを混合することにより、数 μ 秒で発光が開始し、従来のドライプロセスで得られていたアルミニウム・キノリン錯体を用いるEL素子と同程度の応答速度が得られた。このことから、ルテニウム錯体にLi塩を含むPEOを組み合わせる事によって、素子の応答速度が著しく上昇することが分かった。

【0020】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、トリス(ビビリジル)ルテニウム錯体にイオン伝導性高分子を組みあわせることにより、発光素子の応答速度を著しく上昇することができた。

【図面の簡単な説明】

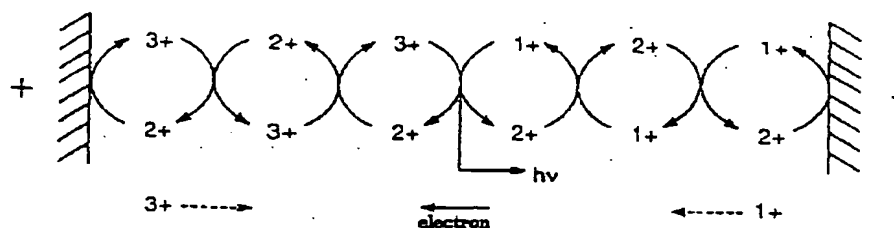
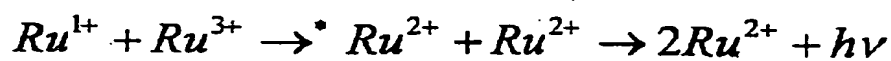
【図1】本発明のEL素子の発光原理を説明する説明図である。

【図2】本発明と対照のEL素子の応答速度を表わす図である。

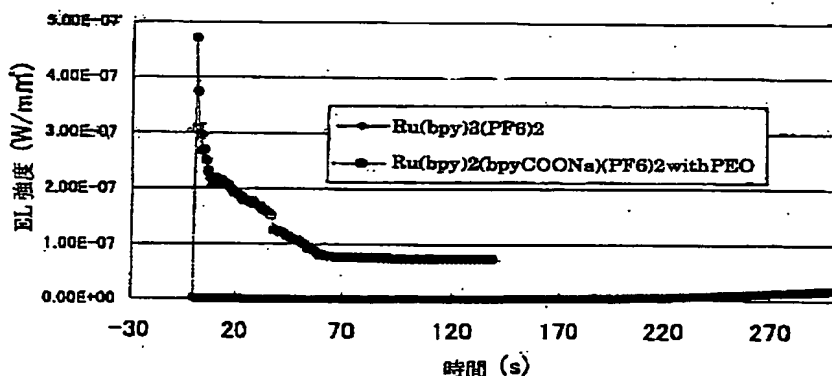
【図1】

Ru 錯体の発光原理

発光に際して起きる電気化学反応



【図2】



Ru(bpy)3 及び Ru(bpy)2(bpyCOONa) を用いた EL 素子の印加電圧に対する発光特性

フロントページの続き

(72)発明者 樋口 昌芳

神奈川県横浜市港北区日吉三丁目14番1号
慶應義塾大学理工学部内

(72)発明者 稲葉 行則

神奈川県横浜市港北区日吉三丁目14番1号
慶應義塾大学理工学部内

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 DA00 DB03 EB00
FA01